WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Buro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C08G 18/08, 18/32, 18/62

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/05087

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

Veröffentlicht

18. Mārz 1993 (18.03.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/01983

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. August 1992 (28.08.92)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELL-SCHAFT; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE).

(30) Prioritätsdaten:

P 41 29 951.5

10. September 1991 (10.09.91) DE

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CS, HU, JP, KR, US, euro-päisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-

5090 Leverkusen (DE).

Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DHEIN, Rolf [DE/DE];
Deswatinesstrasse 30, D-4150 Krefeld (DE). REUTER,
Knud [DE/DE]; Scheiblerstrasse 99, D-4150 Krefeld
(DE). BÄCKER, Lothar [DE/DE]; Stuerzelberger Strasse 73a, D-4047 Dormagen 5 (DE). BOCK, Manfred
[DE/DE]; Haydnstrasse 18, D-5090 Leverkusen (DE).
KUBITZA, Werner [DE/DE]; Eduard-Spranger-Strasse 22, D-5090 Leverkusen 3 (DE). PROBST, Joachim [DE/DE]; Humperdinckstrasse 42, D-5090 Leverkusen (DE).

(54) Title: COATING AGENT, A PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND ITS USE TO PRODUCE COATINGS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWEN-DUNG ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGEN

Aqueous two-component agents, the binder of which consists of a combination of (a) a polyole component dissolved and/ or dispersed in water, consisting of (al) at least one water-thinnable polymerisation or polycondensation resin having hydroxyl groups, with a molecular weight Mn of over 500, and (a2) a reactive thinner consisting of at least one water-soluble compound reactive with isocyanate groups, with a molecular weight Mn of under 500, and (b) a polyisocyanate component emulsified in the aqueous solution or dispersion, with a viscosity at 23 °C of 50 to 10,000 mPa.s. The invention also concerns a process for producing such a coating agent, in which said polyisocyanate component is emulsified in said aqueous solution or dispersion and auxiliaries and additives may be incorporated into the system before the addition of the polyisocyanate, and the use of the coating agent to provide air and/or heat-drying coatings.

(57) Zusammenfassung

Wäßriges Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, dessen Bindemittel im wesentlichen aus einer Kombination aus (a) einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyolkomponente aus (a1) mindestens einem wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisations- oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn und (a2) eines Reaktivverdünners, bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindung eines unter 500 liegenden Molekulargewichts Mn und (b) einer in der wäßrigen Lösung oder Dispersion emulgiert vorliegenden Polyisocyanatkomponente einer Viskosität bei 23 °C von 50 bis 10 000 mPa.s besteht, ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Beschichtungsmitteln, bei welchem die genannte Polyisocyanatkomponente in der genannten wäßrigen Lösung oder Dispersion emulgiert wird und gegebenenfalls mitverwendete Hilfs- und Zusatzstoffe dem System vor der Zugabe des Polyisocyanats einerverleibt werden, und die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Herstellung von Luft- und/oder wärmetrocknenden Beschichtungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeidungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

				MR	Mauritanien
AT	Österreich	FI	Finnland		Malawi
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	
BB	Barbados	GA	Gabon .	NL	Niederlande
BE	Belgien	CB.	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neusceland
BF		GR:	Grichenland	· PL	Polen
BG	Bulgarien	HU -	Ungarn	PT	Portugal
BJ	Benin			RO	Rumānien
BŖ	Brasilien ·	ΙE	Irland	RU	Russische Föderation
CA~	Kanada .	, IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	·JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP ·	Demokratische Valksrepublik Korea	SK	Slowakischen Republik
CH	Schweiz	KR	Republik Korea		-
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	รบ	Soviet Union
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	. Tschad
	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo ·
CZ		MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DE	Deutschland		Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark ·	ML			
es	Spanien .	MN	Mongolei		· .

- 1

5

10

Beschichtungsmittel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen

15

20

Die Erfindung betrifft ein neues wäßriges Beschichtungsmittel auf Basis einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyolkomponente, bestehend aus einem
höhermolekularen Polymerisations- oder Polykondensationsharz und einem Reaktivverdünner und einer hierin
emulgiert vorliegenden Polyisocyanatkomponente, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Beschichtungsmittel
und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen.

- Wäßrige Lacksysteme gewinnen zunehmend an Bedeutung aus wirtschaftlichen und aus ökologischen Gründen. Die Substitution konventioneller Lacksysteme geht jedoch langsamer vonstatten als das anfangs erwartet wurde.
- Das hat zahlreiche Grunde. So haben wäßrige Dispersionen häufig noch Nachteile hinsichtlich der Verarbeitung im Vergleich zu organisch gelösten Lacksystemen. Bei wäßrigen Lösungen hingegen gibt es das Problem der ausreichenden Wasserlöslichkeit einerseits sowie der daraus

- 5 sich gegenläufig ableitenden geringeren Wasserbeständigkeit der Überzüge im Vergleich zu konventionell gelösten Lacksystemen. Hinzu kommen auch hier Verarbeitungsprobleme, die sich vielfach aus der hohen Viskosität und der Viskositätsanomalie ergeben und die bisher durch die Mitverwendung organischer Hilfslösungsmittel überwunden wurden. Die Menge der hierbei einsetzbaren Hilfslösungsmittel ist jedoch begrenzt, da andernfalls der ökologische Sinn wäßriger Systeme verwischt wird.
- Aus diesem Grund wurden in Melaminharz-vernetzten Bindemittelsystemen (US-PS 4 031 052, 4 171 294, 4 276 210 bzw. DE-OS 2 446 760 oder 2 847 532) bereits wasserverdünnbare Reaktivverdünner eingesetzt, die einerseits die Löslichkeitseigenschaften der Polymersysteme günstig beeinflussen, andererseits aber in die Überzüge durch Melaminharzvernetzung miteingebaut wurden. Allerdings ist die Reaktivität mancher wäßriger Melaminharze derart gering, daß vielfach so hohe Vernetzungstemperaturen erforderlich sind, daß die Reaktivverdünner bereits vor der Vernetzung aus den Überzügen entweichen können.

In jüngster Zeit sind auch wäßrige ZweikomponentenPolyurethansysteme bekannt geworden (DE-OS 3 829 587),
deren Bindemittel aus einem in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegenden Polyacrylatharz in Kombination mit
einem in dieser Dispersion oder Lösung emulgiert vorliegenden Polyisocyanat mit freien Isocyanatgruppen
besteht. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um
lösungsmittelfreie Systeme, was bereits aus dem Umstand

5 ersichtlich ist, daß die Lösungsmittel, die bei der Herstellung der Polymerisatharze verwendet worden sind, vor der Herstellung der wäßrigen Zubereitung entfernt werden. Die Mitverwendung von reaktiven Verdünnern wird in dieser Vorveröffentlichung nicht angesprochen.

10

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß die Mitverwendung von reaktiven Verdünnern, d.h. von niedermolekularen, schwerflüchtigen, flüssigen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der nachstehend näher beschriebenen Art in wäßrigen 15 Zweikomponenten-Polyurethansystemen auf Basis von höhermolekularen, Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisations- oder Polykondensationsharzen und Polyisocyanaten mit freien Isocyanatgruppen zu einer wesentlichen Verbesserung der Systeme bezüglich der Wasser-20 verdünnbarkeit der Bindemittelkomponenten und der Eigenschaften der aus den Beschichtungsmitteln hergestellten Lacküberzüge führt. Diese Vorteile müssen nicht mit dem ökologischen Nachteil üblicher Lösungsmittel erkauft werden, da die nicht flüchtigen Reaktivverdünner bei der 25 Verarbeitung der Beschichtungsmittel in den Lackfilm eingebaut werden.

Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsmittel, dessen Bindemittel im wesentlichen aus einer Kombination aus

a) einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyolkomponente und

- 4 -

b) einer in der wäßrigen Lösung und/oder Dispersion der Polyolkomponente a) emulgiert vorliegenden Polyisocyanatkomponente einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 10 000 mPa.s

in, einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente b) zu aktiven Wasserstoffatomen der Komponente a) von 0,5:1 bis 5:1 entsprechenden Mengen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) im wesentlichen aus einer Kombination aus

15

20

- a1) einer höhermolekularen Polyolkomponente, bestehend im wesentlichen aus mindestens einem wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisations- oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn mit
- a2) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1), eines Reaktivverdünners, bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen, bei Normaldruck nicht destillierbaren oder einen Siedepunkt von mindestens 150°C aufweisenden Verbindung mit einem unter 500 liegenden Molekulargewicht Mn mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe,

30

35

25.

besteht.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Beschichtungsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer wäßrigen Lösung

- 5 -

oder Dispersion einer höhermolekularen Polyolkomponente a1), bestehend im wesentlichen aus mindestens einem wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisations- oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn, die 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1) eines Reak-10 tivverdünners a2), bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen, bei Normaldruck nicht destillierbaren oder einen Siedepunkt von mindestens 150°C aufweisenden Verbindung eines unter 500 liegenden Molekulargewichts Mn mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen 15 reaktionsfähigen Gruppe enthält, eine Polyisocyanatkomponente b) einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 10 000 mPa.s, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat, emulgiert, wobei die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten einem Äquivalentverhältnis von 20 Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,5:1 bis 5:1 entsprechen, und wobei gegebenenfalls mitverwendete Hilfs- und Zusatzstoffe dem System vor der Zugabe des Polyisocyanats einverleibt werden. 25

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen.

Die höhermolekulare Polyolkomponente al) besteht im wesentlichen aus wasserverdünnbaren, d.h. in Wasser löslichen oder dispergierbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisations- oder Polykondensationsharzen eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn bzw. aus

- 5 einem Gemisch mehrerer derartiger Harze. Die Wasserverdünnbarkeit dieser Harze beruht auf der Anwesenheit von
 chemisch gebundenen Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen, deren hydrophilierende Wirkung gegebenenfalls
 durch die gleichzeitige Mitverwendung von externen
- 10 Emulgatoren unterstützt wird. Geeignete Polymerisationsbzw. Kondensationsharze sind insbesondere Polyacrylatharze und gegebenenfalls Urethan-modifizierte Polyesterharze incl. Alkydharze.
- Als Komponente al) bzw. als Teil der Komponente al) geeignete Polyacrylatharze sind insbesondere hydroxyfunktionelle Copolymerisate des Hydroxylzahlbereichs 15 bis 200 mg KOH/g, des Säurezahlbereichs 5 bis 250 mg KOH/g, die im übrigen einen Gehalt an chemisch gebundenen
- Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen von insgesamt 8 bis 450 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff aufweisen. Die Säurezahl bezieht sich hierbei sowohl auf die freien, nicht neutralisierten Säuregruppen, insbesondere Carboxylgruppen, als auch auf die neutralisiert vorlie-
- genden Säuregruppen, insbesondere Carboxylatgruppen. Die Copolymerisate weisen im allgemeinen ein nach der Methode der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard ermittelbares Molekulargewicht Mn von 500 bis 50 000, vorzugsweise 1000
- 30 bis 25 000 auf.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Copolymerisaten um solche aus

PCT/EP92/01983

WO 93/05087

- 7 -

- 5 A 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
 - B 0 bis 50 Gew.-% Methylmethacrylat,
- 10 C 0 bis 50 Gew.-% Styrol, wobei die Summe von B + C
 10 bis 70 Gew.-% ergibt,
 - D 10 bis 45 Gew.-% eins oder mehrerer C₁-C₈-Alkyl-acrylate,

15

- E 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer monohydroxyfunktioneller Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate,
- 20 F 0 bis 15 Gew.-% anderer olefinisch ungesättigter
 Monomerer

wobei die Summe aus A bis F 100 Gew.-% ergibt, wobei außerdem 5 bis 100 % der einpolymerisiert vorliegenden

- 25 Säuregruppen in mit aliphatischen Aminen oder mit Ammoniak neutralisierter Form vorliegen, so daß der Gehalt der Copolymerisate an anionischen salzartigen Gruppen den oben gemachten Angaben entspricht.
- Die einpolymerisiert vorliegenden ungesättigten Säuren A und gegebenenfalls F werden, wie ausgeführt, zumindest teilweise neutralisiert, so daß die resultierenden anionischen Gruppen die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit der Copolymerisate in Wasser gewährleisten bzw.

 zumindest erleichtern. Im Falle des Vorliegens von nur

5 geringen Konzentrationen an salzartigen Gruppen kann die Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit der Copolymerisate in Wasser durch Mitverwendung von externen Emulgatoren erleichtert werden. Auf jeden Fall muß die Wasserverdünnbarkeit der Copolymerisate entweder als Dispersion oder kolloid- bis molekulardisperse "Lösung" gewährleistet sein.

Die Monomeren B und C können so variiert werden, daß in der Summe B + C von 10 bis 70 Gew.-% ausschließlich eines der Monomeren enthalten ist, wobei dann Methylmethacrylat bevorzugt wird, jedoch ist es besonders bevorzugt, sowohl Methylmethacrylat als auch Styrol nebeneinander einzusetzen.

Als C₁-C₈-Alkylacrylat D kommen beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat in Betracht. Bevorzugt werden n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat,
2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und/oder
n-Hexylacrylat.

Als hydroxyfunktionelle (Meth)acrylate E kommen beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat (durch Anlagerung von Propylenoxid
an (Meth)Acrylsäure erhaltenes Isomerengemisch), 4Hydroxybutyl(meth)acrylat oder beliebige Gemische dieser
Monomeren in Betracht. Bevorzugt werden 2-Hydroxyethylmethacrylat und das genannte HydroxypropylmethacrylatIsomerengemisch.

5 Die weiteren Monomerbausteine F können substituierte Styrolabkömmlinge, wie beispielsweise die isomeren Vinyltoluole, α-Methylstyrol, Propenylbenzol, C₅-C₁₂-Cycloalkyl(meth)acrylate, Vinylester wie Vinylacetat, -propionat oder -versatat, Vinylsulfonsäure darstellen, wobei die Gesamtmenge an polymerisierbaren Säuren (Carbonsäure A zuzüglich gegebenenfalls die unter F genannten Säuren) 30 Gew.-% nicht überschreitet.

Zur zumindest teilweisen Neutralisation der einpolymerisiert vorliegenden Säuregruppen kommen aliphatische
Amine wie beispielsweise Triethylamin, 2-Amino-2-methylpropanol (1), Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin
oder beliebige andere aliphatische Amine, vorzugsweise
des Molekulargewichtsbereichs 31 bis 200 in Betracht.

20

25

30

35

Wie bereits oben angedeutet soll der Begriff "Polykondensationsharze" insbesondere (i) fettsäure- und ölfreie
Polyesterharze, (ii) fettsäure- oder ölmodifizierte
Polyesterharze, sogenannte "Alkydharze" und (iii)
urethanmodifizierte Derivate der Harze (i) und (ii)
umfassen.

Als Komponente al) bzw. als Teil der Komponente al) geeignete Polykondensationsharze sind insbesondere solche
eines über 500 und bis zu 10 000 liegenden Molekulargewichts Mn, wobei hier Molekulargewichte von bis zu 5000
dampfdruckosmometrisch in Dioxan und Aceton bestimmt
werden, wobei bei differierenden Werten der niedrige
Wert als korrekt angesehen wird, und wobei Molekulargewichte von über 5000 membranosmometrisch in Aceton be-

stimmt werden. Die Polykondensationsharze weisen im allgemeinen Hydroxylzahlen von 30 bis 300, vorzugsweise von 50 bis 200 mg KOH/g, Säurezahlen (entsprechend der oben gemachten Definition) von 25 bis 70, vorzugsweise 35 bis 55 mg KOH/g. Entsprechend den oben gemachten Ausführungen werden die eingebauten Carboxylgruppen durch Neutralisation mit Aminen oder Ammoniak in einer Menge von 30 bis 200, vorzugsweise von 50 bis 150 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff in Carboxylgruppen überführt, wobei dies eine partielle oder vollständige Neutralisation der eingebauten Carboxylgruppen bedeuten kann, jedoch auch im Rahmen des angegebenen Mengenbereiches ein Überschuß an Amin oder NH3 Verwendung finden kann.

Die Herstellung der Polyester- bzw. Alkydharze erfolgt
nach bekannten Verfahren durch Polykondensation von
Alkoholen und Carbonsäuren, wie sie z.B. in Römpp's
Chemielexikon, Band 1, Seite 202, Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966, definiert oder bei
D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers,
S. 75-101, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967, beschrieben sind.

Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polykondensationsharze sind beispielsweise

1- bis 6-, vorzugsweise 1- bis 4-wertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 500 wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiole, Neopentylglykole, 2-Ethylpropandiol-1,3, Hexandiole, Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykole, oxyethylierte Bisphenole; perhydrierte Bisphenole, ferner Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit, einwertige, kettenab-

PCT/EP92/01983

- 5 brechende Alkohole wie Methanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol;
 - mehrwertige Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride des Molekulargewichtsbereichs 100 bis 300 wie Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Trimellitsäureanhydrid, Pyrromellitanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid;
- 15 aromatische oder gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren wie beispielsweise Benzoesäure, Hexahydrobenzoesäure, Butylbenzoesäure, Cocosfettsäuren oder α-Ethylhexansäsure;
- 20 olefinisch ungesättigte Fettsäuren und Derivate von olefinisch ungesättigten Fettsäuren wie beispielsweise Leinöl-, Sojaöl-, Holzöl-, Saffloröl-, Ricinenöl-, Baumwollsaatöl-, Erdnuβöl- oder Tallölfettsäure, synthetische, olefinisch ungesättigte C₁₂-C₂₂-Fett-säuren, sowie durch Konjugierung, Isomerisierung oder Dimerisierung solcher ungesättigter Fettsäuren erhaltene Derivate;
- die den letztgenannten natürlichen Fettsäuren ent sprechenden Öle, d.h. Leinöl, Sojaöl, Holzöl, Saffloröl, Ricinenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Tallöl oder
 auch Ricinusöl;
- mono- bis trifunktionelle Isocyanate des Molekularge wichtsbereichs 119 bis 350 wie beispielsweise Phenyl-

isocyanat, Stearylisocyanat, Cyclohexylisocyanat,
Toluylendiisocyanat-2,4 und -2,6, Diphenylmethan-4,4'diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, 3,3'-Dichlor4,4'-bisphenylen-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat
und Triphenylmethan-4,4'-4"-triisocyanat.

10

Bei der Herstellung von fettsäure- und ölfreien Polyestern werden die beispielhaft genannten ein- und insbesondere mehrwertigen Alkohole in an sich bekannter Weise mit den beispielhaft genannten mehrbasischen

15 Säuren zur Reaktion gebracht.

Die Fett- bzw. Ölsäuren enthaltenden Alkydharze werden in an sich bekannter Weise aus Polyolen der beispielhaft genannten Art und Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden der beispielhaft genannten Art unter Mitverwendung von nichttrocknenden, halbtrocknenden oder trocknenden Ölen der beispielhaft genannten Art bzw. deren Umesterungsprodukten mit mehrwertigen Alkoholen der beispielhaft genannten Art hergestellt. Anstelle der Öle oder deren Umesterungsprodukte können auch Fettsäuren oder Ölsäuren aus natürlichen Ölen oder synthetische Fettsäuren oder aus natürlichen Fett- oder Ölsäuren durch Hydrierung, Dehydratisierung oder Dimerisierung erhältliche Fettsäuren verwendet werden.

30

35

20

25

Als Polyole zur Herstellung der Alkydharze werden vorzugsweise mindestens dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder Trimethylolpropan eingesetzt. Vier- und höherwertige Alkohole wie Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Sorbit bzw. ihre Mischungen mit den vorgenannten

15

20

25

. 30

35

Polyolen sind zur Herstellung von wasserverdünnbaren Harzen besonders gut geeignet, da hohe Hydroxylzahlen der Alkydharze die Wasserverdünnbarkeit begünstigen. Zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiole oder Neopentylglykol können anteilweise mitverwendet werden.

Zur Herstellung der Alkydharze insbesondere geeignete Säuren bzw. Säureanhydride sind Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure und ganz besonders bevorzugt Phthalsäureanhydrid.

Die Herstellung von urethanmodifizierten Polyesterharzen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Mitverwendung von Isocyanaten der beispielhaft genannten Art im Anschluß an die Polykondensationsreaktion.

Der erforderliche Hydroxylgruppengehalt wird in an sich bekannter Weise durch geeignete Wahl der Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten im Rahmen der gemachten Offenbarung sichergestellt.

Die zur Erzielung der Wasserverdünnbarkeit erforderlichen Carboxylgruppen können beispielsweise durch Halbesterbildung aus einem vorgefertigten, Hydroxylgruppen
aufweisenden Polyesterharz mit Säureanhydriden der genannten Art eingeführt werden. Für diese Halbesterbildung ist insbesondere Tetramethylphthalsäureanhydrid
geeignet. Der Einbau von Carboxylgruppen kann auch beispielsweise durch Mitverwendung von Dimethylolpropionsäure bei der Polykondensationsreaktion erfolgen, deren

PCT/EP92/01983

- 5 freie Carboxylgruppe im allgemeinen wegen sterischer Hinderung nicht an der Polykondensationsreaktion teilnimmt, so daβ der Einbau dieser Säure ausschließlich über die Hydroxylgruppen stattfindet.
- Die Polyolkomponente a2), d.h. der reaktive Verdünner besteht aus mindestens einer, im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion mindestens monofunktionellen, vorzugsweise di- bis tetrafunktionellen, wasserlöslichen, unter Normaldruck nicht destillierbaren oder einen Siedepunkt von mindestens 150°C aufweisenden Verbindung eines unter 500, vorzugsweise eines unter 300 liegenden Molekulargewichts Mn.
- In Betracht kommen im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion monofunktionelle Verbindungen wie beispiels-20 weise n-Hexanol, n-Butoxyethanol, n-Octanol oder auch Amide wie beispielsweise E-Caprolactam. Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der Komponente a2) jedoch um wasserlösliche mindestens zweiwertige, insbesondere zwei- bis vierwertige Alkohole eines unter 500, 25 insbesondere unter 300 liegenden Molekulargewichts wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Octandiole, die den gemachten Angaben bezüglich des Molekulargewichts entsprechenden Polyethylenglykole oder Polypropylengly-30 kole, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit oder den gemachten Angaben bezüglich des Molekulargewichts entsprechende Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte dieser höherfunktionellen Alkohole. 35

- 15 -

5 Beliebige Gemische der beispielhaft genannten Verbindungen können selbstverständlich ebenfalls verwendet werden.

Die Komponente a2) liegt in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln in einer Menge von 5 bis 70, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1) vor.

Bei der Polyisocyanatkomponente b) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Die Polyisocyanatkomponente b) weist bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 50 bis 10.000, vorzugsweise 50 bis 1000 mPa.s auf. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polyisocyanatgemisch mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden (mittleren) NCO-Funktionalität und einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 500 mPa.s.

Als Komponente b) geeignete Polyisocyanate sind insbesondere die sogenannten "Lackpolyisocyanate" mit aromatisch oder (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wobei die letztgenannten aliphatischen Polyisocyanate, wie bereits ausgeführt, besonders bevorzugt sind.

Sehr gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethy1-5-isocyanatomethy1cyclohexan (IPDI) und/oder Bis(isocyanatocyclohexyl)methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylendiisocyanat basieren. Unter "Lackpolyisocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate zu verstehen, die im Anschluß an ihre Herstellung in bekannter Weise, vorzugsweise durch Destillation 15 von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind. Zu den bevorzugten, erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Polyisocyanaten gehören den oben genannten Kriterien entsprechende, Biuretgruppen auf-20 weisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie beispielsweise nach den Verfahren der US-Patentschriften 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder 3 976 622 erhalten werden können, und die aus Gemischen von N,N',N"-Tris-(6-isocyanatohexyl)-25 biuret mit untergeordneten Mengen seiner höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, wie sie gemäß US-PS 4 324 879 erhalten werden können, und die im wesentlichen aus N,N',N"-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden den genannten Kriterien

- 17 -

entsprechende Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis
von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische
Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphinen entstehen. Besonders bevorzugt sind die zuletzt genannten Gemische einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 500 mPa.s und einer zwischen
2,2 und 5,0 liegenden NCO-Funktionalität.

Bei den erfindungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch weniger bevorzugten aromatischen Polyisocyanaten handelt 15 es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol oder auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Der-20 artige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan und anschließender destillativer Ent-25 fernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalte nwerden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d.h. die entsprechenden Isocyanato-isocyanurate, die ebenfalls 30 im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind.

- Grundsätzlich möglich ist selbstverständlich auch die Verwendung von unmodifizierten Polyisocyanaten der beispielhaft genannten Art, falls diese den gemachten Ausführungen bezüglich der Viskosität entsprechen.
- Grundsätzlich möglich, im allgemeinen jedoch wegen der 10 emulgierenden Wirkung der Komponenten a1) und a2) nicht erforderlich ist die Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten als Komponente b) oder als Teil der Komponente b). Eine derartige Hydrophilierung der Polyisocyanate kann beispielsweise durch Umsetzung eines 15 Teils der Isocyanatgruppen mit einwertigen, Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetheralkoholen, beispielsweise den Ethoxylierungsprodukten von einfachen Alkanolen mit 5 bis 100 Ethylenoxideinheiten pro Molekül erfolgen. Auch eine ionische Modifizierung der Polyiso-20 cyanatkomponente, beispielsweise durch Umsetzung mit unterschüssigen Mengen an Dimethylolpropionsäure und anschließende Neutralisation des resultierenden Umsetzungsprodukts ist prinzipiell möglich, im allgemeinen jedoch nicht erforderlich. 25

In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können neben den Komponenten a1), a2) und b) die aus der Lacktechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel vorliegen. Beispielhaft genannt seien Pigmente, Entschäumungsmittel, Verlaufsmittel, Dispergierhilfsmittel für die

Pigmentverteilung, Sikkative, Füllstoffe, Katalysatoren für die Isocyanat-Additionsreaktion, Entschäumungsmittel oder auch Hilfslösungsmittel die nicht in den Film eingebaut werden. In den gebrauchsfertigen Beschichtungsmitteln liegen im allgemeinen 20 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf Gesamtgewicht, und 0 bis 40 Gew.-% inerte Lacklösungsmittel, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1) und b), vor.

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel wird die Polyisocyanatkomponente b) in der wäßrigen Lösung oder Dispersion der Komponente a1) emulgiert, wobei die Komponente a2) vor oder nach der Zugabe der Polyisocyanatkomponente b) in das System eingerührt werden kann. Die Durchmischung kann durch einfaches Verrühren bei Raumtemperatur erfolgen. Die 20 Menge der Polyisocyanatkomponente b) wird dabei so bemessen, daß ein Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente b) zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der Komponenten a1) und a2) von 0,5:1 bis 5:1, vorzugsweise 0,8:1 bis 2:1 resultiert. 25 Erforderlichenfalls kann durch weitere Zugabe von Lösungsmittel und/oder Wasser innerhalb der obengenannten Grenzen die gewünschte Endviskosität eingestellt werden.

30

Die gegebenenfalls mitverwendeten Hilfs- und Zusatzmittel werden dem System vorzugsweise vor der Zugabe der Polyisocyanatkomponente b) durch Einrühren einverleibt.

35 Mit der vorliegenden Erfindung werden erstmals wäßrige Polyurethanlacksysteme mit reaktiven Lösungsmitteln, 20

d.h. mit Reaktivverdünnern zur Verfügung gestellt, die in die Überzüge durch Filmvernetzung eingebaut werden. Neben den besonderen ökologischen Aspekten dieser neuen Lacksysteme und den technischen Vorteilen günstigerer Verarbeitungsviskosität und Fließeigenschaften besteht für den Fachmann die zusätzliche Möglichkeit, die Lackeigenschaften durch die Wahl der Reaktivverdünner beliebig zu beeinflussen. So können an sich spröde Beschichtungen über elastifizierend wirkende Reaktivverdünner elastischer eingestellt werden. Dem Lackfachmann ist so bekannt, daß z.B. langkettige Diole elastifizierend wirken.

Andererseits kann man in einem Bindemittelsystem mit relativ geringer Vernetzungsdichte durch tri- oder polyfunktionelle Reaktivverdünner härtere und widerstandsfähigere Überzüge schaffen.

Die Härtung der Überzüge kann bei Raumtemperatur oder unter üblichen Einbrennbedingungen erfolgen. Dabei hängt der Einbau der Reaktivverdünner von der Reaktivität der Polyisocyanate und/oder der Katalyse einerseits, andererseits von den gewählten Härtungsbedingungen ab. So sollten leichter flüchtige Reaktivverdünner vorzugsweise für Raumtemperaturhärtung oder leicht erhöhte Härtungstemperatur bevorzugt werden. Bei höheren Einbrenntemperaturen und langen Vernetzungszeiten empfiehlt sich dann die Verwendung weniger flüchtiger Reaktivverdünner.

35 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Bindemittelsysteme eignen sich zur Beschichtung beliebiger Substrate, insbesondere

- 21 -

5 zur Herstellung von Luft- oder Wärmetrocknenden Beschichtungen auf Holz, Beton, Mauerwerk oder metallischen Substraten.

Die nachfolgenden Beispiele beziehen sich auf Angaben 10 in "%" und "Teilen" auf das Gewicht.

15

20

25

30

35 ...

5 Beispiel 1

1127,9 Teile Propandiol-1,2, 755,9 Teile Trimethylolpropan, 746,2 Teile Adipinsäure und 1828,5 Teile Phthalsäureanhydrid werden bei 230°C unter Stickstoffatmosphäre bis zu einer Säurezahl von 7,9 und einer Viskosität von 143 sec (gemessen an einer 60 Gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid nach DIN 53211) verestert. Um zu große Propandiolverluste zu vermeiden, erfolgt die Veresterung unter Verwendung einer Kolonne. Außerdem wird die Temperatur stufenweise mit 10°C/h von 140 auf 230°C gesteigert. Die oben angegebenen Kennzahlen werden nach einer Nachreaktionszeit von 3,5 Stunden bei 230°C erreicht.

Zu 3309,7 Teilen dieses Harzes werden 309,5 Teile Tetrahydrophthalsäureanhydrid geschmolzen bei 130°C zugegeben. Dann läßt man bei 130°C nachreagieren bis das Harzeine Säurezahl von 39 aufweist. Die Viskosität, 60 Gewig in Dimethylformamid nach DIN 53211 gemessen, beträgt 182 sec.

Das erhaltene Harz wird mit E-Caprolactam im Verhältnis 80 Teile Harz zu 20 Teile E-Caprolactam abgemischt. Anschließend wird die erhaltene Lösung 90%ig in Butoxyethanol gelöst. Nach vollständiger Neutralisation der im Harz enthaltenen Carboxylgruppen mit N,N-Dimethylethanolamin wird mit Wasser so verdünnt, daß die entstehende Lösung folgende Zusammensetzung aufweist:

- 23 -

5 52,0 Gew.-% Harz

13,0 Gew.-% c-Caprolactam

2,3 Gew.-% N,N-Dimethylethanolamin

7,2 Gew.-% n-Butoxyethanol

25,5 Gew.-% Wasser

10

Viskositāt (21,5°C): 27900 mPa.s

Beispiel 2

2960,0 Teile Leinöl, 680,0 Teile Pentaerythrit und 250,0 Teile Trimethylolpropan werden unter Stickstoffatmosphäre in einer Stunde auf 200°C aufgeheizt. Dann wird die Temperatur in einer weiteren Stunde auf 260°C erhöht. Bei 260°C wird verkocht, bis die Viskosität einer 70 Gew.-%igen Lösung des Verkochungsproduktes in Xylol nach DIN 53211 25 sec beträgt.

Zu 2133,0 Teilen des Verkochungsproduktes werden 390,6
Teile Trimethylolpropan, 355,7 Teile Benzoesäure, 862,9
Teile Phthalsäureanhydrid und 213,8 Teile @Albertol 626C
- ein Handelsprodukt der Hoechst AG - gegeben und unter
Stickstoffatmosphäre auf 140°C aufgeheizt. Dann wird
unter Durchleiten von 3 l Stickstoff pro Stunde kondensiert, wobei die Temperatur stündlich um 10°C bis auf
eine Endtemperatur von 250°C erhöht wird. Bei 250°C wird
kondensiert bis zu einer Säurezahl von 3,4 und einer
Viskosität von 25 sec (gemessen an einer 70 Gew.-%igen
Lösung in Dimethylformamid nach DIN 53211).

35

25

20

5 3143,3 Teile des erhaltenen Kondensationsproduktes werden dann bei 70°C mit 98,1 Teilen eines Isomerengemischs aus 65 % 2,4-Dilsocyanatotoluol und 35 % 2,6-Dilsocyanatotoluol versetzt. nach 30-minütigem Unterrühren wird die Temperatur auf 120°C erhöht und bei dieser Temperatur umgesetzt bis zu einer Viskosität von 78 sec (50 Gew.-%ig in Dimethylformamid, nach DIN 53211 gemessen). Das Harz weist im übrigen folgende Kennzahlen auf:

NCO-Gehalt: 0,2 Gew.-% Säurezahl: 3,2 mg KOH/g Harz

In der letzten Stufe werden 2723,0 Teile des nach der Urethanisierung erhaltenen Harzes bei 130°C mit 359,4 Teilen Tetrahydrophthalsäureanhydrid versetzt. Kontrolliert wird die Reaktion durch Messen der Säurezahl. Nach 2,5-stündigem Rühren bei 130°C weist das Harz folgende Kennzahlen auf:

Viskosität einer 50 Gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid nach DIN 53211 = 46 sec Säurezahl = 42,3 mg KOH/g Harz

Das erhaltene Harz wird mit Hexandiol-1,6 im Verhältnis
70 Teile Harz zu 30 Teile Hexandiol abgemischt. Die erhaltene Lösung wird 90 gew.-%ig in Butoxyethanol gelöst,
zu 100 %, bezogen auf die im Harz enthaltenen freien
Carboxylgruppen, mit N,N-Dimethylethanolamin neutralisiert und dann in Wasser so gelöst, daβ die entstehende
Lösung folgende Zusammensetzung aufweist:

.- 25 -

5 45,5 Gew.-% Harz

19,5 Gew. - % Hexandiol - 1,6

3,1 Gew. -% N,N-Dimethylethanolamin

·7,2 Gew.-% n-Butoxyethanol

24,7 Gew.-% Wasser

10

Viskosität (23°C): 47500 mPars

Beispiel 3

In einer 6 1-Rührapparatur, ausgestattet mit Rührer, 15 Thermometer, Rückflußkühler und Dosierpumpe, werden unter Überleiten von 3 1 Stickstoff pro Stunde 699,7 Teile Butoxyethanol vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt. Bei 110°C wird dann mittels einer Dosierpumpe ein Monomerengemisch bestehend aus 167,9 Teilen Acrylsäure, 20 828,0 Teilen Hydroxypropylmethacrylat (Anlagerungsprodukt von 1 mol Propylenoxid an 1 mol Methacrylsäure), 80,8 Teilen Styrol, 466,5 Teilen Methylmethacrylat, 44,3 Teilen Azo-bisisobuttersäurenitril und 16,3 Teilen Dodecanthiol innerhalb von 2,5 Stunden kontinuierlich 25 zugepumpt. Anschließend läßt man bei 110°C-nachreagieren bis die Monomeren weitgehend vollständig in das Copolymere eingebaut sind. Kontrolliert wird dies durch Rückstandsbestimmung einer dünnschichtig aufgetragenen Probe der Polymerlösung, die dann 1 Stunde bei 120°C im 30 Trockenschrank verbleibt. Dabei entweichen die flüchtigen organischen Bestandteile. Zurück bleibt das Polymere, das durch Rückwaage und Bezug auf die ursprüngliche Einwaage den Polymergehalt der Lösung ergibt. Nach 4,5-stündigem Nachreagieren werden folgende Kennzahlen 35 gemessen:

5

Polymergehalt = 78,8 Gew.-% Viskosität einer 40 Gew.-%igen Lösung in Butoxyethanol nach DIN 53211 = 150 sec Säurezahl = 44,4 mg KOH/g Polymer

Die so hergestellte Lösung wird dann mit 15 %, bezogen auf Gesamtgemisch, Hexandiol-1,6 versetzt. Nach vollständigem Lösen des Hexandiols wird mit N,N-Dimethylethanolamin zu 60 %, bezogen auf die Säurezahl des Copolymeren, neutralisiert und mit Wasser so verdünnt, daß die Summe aus Copolymer und Reaktivverdünner ca. 65 % ergibt. Die genaue Zusammensetzung ist im folgenden aufgeführt.

55,6 Gew.-% Copolymer

9,8 Gew.-% Hexandiol-1,6

2,4 Gew.-% N,N-Dimethylethanolamin

14,9 Gew.-% n-Butoxyethanol

17,3 Gew.-% Wasser

25 Viskositāt (23°C): 18800 mPa.s

Beispiel 4

1695,6 Teile Rizinusöl, 609,0 Teile Trimethylolpropan,

508,0 Teile Pentaerythrit, 492,8 Teile Benzoesäure und

1194,7 Teile Phthalsäureanhydrid werden in einer Rührapparatur, ausgestattet mit Destillationsbrücke, Thermometer und Gaseinleitungsrohr, unter Überleiten von 31

Stickstoff pro Stunde auf 140°C aufgeheizt. Dann wird

unter Durchleiten von 3 1 Stickstoff pro Stunde die Tem-

- peratur innerhalb von 12 Stunden auf 260°C erhöht (10°C/h). Die Kondensation wird beendet, wenn nach anfänglichem Absinken der 50 gew.-%igen in Xylol nach DIN 53211 gemessenen Viskosität diese wieder ansteigt.
- Bei der so durchgeführten Polykondensation hatte das erhaltene Harz folgende Kennzahlen:

Viskosität (50 Gew.-%ig in Xylol gemessen nach .DIN 53211) = 40 sec

Saurezahl = 5,9 mg KOH/g Harz

2955,0 Teile des so erhaltenen Harzes werden dann mit 329,7 Teilen Tetrahydrophthalsäureanhydrid bei 150°C umgesetzt.

20

Nach 2-stündiger Reaktion bei $150^{\circ}\,\mathrm{C}$ werden folgende Kennzahlen gemessen:

Viskosität (50 Gew.-%ig in Xylol gemessen nach 25 DIN 53211) = 93 sec Säurezahl = 43,2 mg KOH/g Harz

Das Harz wird mit c-Caprolactam im Verhältnis 70 Teile Harz zu 30 Teilen Reaktivverdünner abgemischt, mit N,N-Dimethylethanolamin neutralisiert und dann mit Butoxyethanol und Wasser verdünnt.

Zusammensetzung:

PCT/EP92/01983

5 45,5 Gew.-% Harz

19,5 Gew.-% &-Caprolactam

2,5 Gew.-% N,N-Dimethylethanolamin

6,5 Gew.-% Butoxyethanol

26,0 Gew.-% Wasser

10

Klarlack-Prüfungen

In den nachfolgenden Verwendungsbeispielen werden folgende Lackpolyisocyanate eingesetzt:

15

20

Lackpolyisocyanat 1

Biuretpolyisocyanat auf Basis 1,6-Diisocyanatohexan mit einem NCO-Gehalt von 22,0 % und einer Viskosität (23°C) von 10000 mPa.s.

Lackpolyisocyanat 2

Isocyanuratgruppen aufweisendes Lackpolyisocyanat auf
25 Basis von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem NCO-Gehalt von
21,5 % und einer Viskosität (23°C) von 3000 mPa.s.

Die in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Lösungen werden mit Lackpolyisocyanat 1 oder Lackpolyisocyanat 2 als Vernetzer in solchen Mengen abgemischt, die einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1,5:1 entsprechen. Anschließend wird erforderlichenfalls Hilfslösungsmittel (Aceton bzw. Diethylenglykoldimethylether) und weiteres Wasser hinzugefügt, um eine Verarbeitungsviskosität von 50 sec, gemessen im Auslaufbecher nach DIN 53211 einzustellen.

- 29 -

Diese Klarlacke werden anschließend in einer Naßfilmdicke von 180 μm mittels einer Filmziehhantel auf Glasplatten aufgezogen und bei 80 oder 120°C 30 min gehärtet. Einzelheiten und Prüfergebnisse siehe Tabelle 1 und 2.

10

15

20

25

30

Tabelle 1: Klarlackzusammensetzungen (Mengenangaben in Gew.-Teilen)

Klarlack wäßrige Harzlös	wäßrige Harzlösung	ش ٠	Menge	Menge Vernetzer	Menge	Menge Hilfslöser Menge	Menge	Wasser
	Beispiel 1	 1	20	20 Lackpolyisocyanat 1		14,5 Aceton	4,8	r
. 8	Beispiel 2	03	:	Lackpolyisocyanat 1		23,5 Diglyme ¹⁾	6.7	618
m	Beispiel 3	m.	:	Lackpolyisocyanat 2	24,1	t .		614
4	Beispiel 3	ന.	.	Lackpolyisocyanat 1		16,1 Diglyme ¹⁾	5,4	١.
2	Beispiel 4	ゼ	T	Lackpolyisocyanat 1	13,7	= ·	4,6	919

1) Diethylenglykaldimethylether

Tabelle 2: Klarlackprüfungen

larlack	Härtungstemp, Filmoptik	Filmo	ptik	Härte	Aceton-	
	. ၁ ₀				festigkeit	
	80	klar,	klar, befriedigender Verlauf	fast_nagelhart	j.	
	120	klar,	klar, guter Verlauf	nagelhart .	:	
	80	klar,	klar, glänzend, sehr guter Verlauf		=	
	120	klar,	klar, glänzend, sehr guter Verlauf	=	=	
	80	.klar,	klar, glänzend, sehr guter Verlauf		•	
	120	klar,	klar, glänzend, sehr guter Verlauf		:	
	80	klar,	klar, glänzend, sehr guter Verlauf	·	=	
	120	klar,	klar, glänzend, sehr guter Verlauf	=	:	
	. 08	klar,	klar, guter Verlauf	:		
	120	klar,	klar, guter Verlauf			

- 32 -

5 Patentansprüche

10

30

 Gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthaltendes, wäßriges Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, dessen Bindemittel im wesentlichen aus einer Kombination aus

- a) einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyolkomponente und
- b) einer in der wäßrigen Lösung und/oder Dispersion der Polyolkomponente a) emulgiert vorliegenden Polyisocyanatkomponente einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 10 000 mPa.s
- in, einem Äquivalentverhältnisverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente b) zu aktiven Wasserstoffatomen der Komponente a) von 0,5:1 bis 5:1
 entsprechenden Mengen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) im wesentlichen aus
 einer Kombination aus
 - al) einer höhermolekularen Polyolkomponente, bestehend im wesentlichen aus mindestens einem
 wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisations- oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn mit
- a2) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht 35 der Komponente a1), eines Reaktivverdünners,

PCT/EP92/01983

bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen, bei Normaldruck nicht destillierbaren
oder einen Siedepunkt von mindestens 150°C
aufweisenden Verbindung mit einem unter 500
liegenden Molekulargewicht Mn mit mindestens
einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe,

besteht.

- Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a1) im wesentlichen aus einem hydroxyfunktionellen Copolymerisat des Hydroxylzahlbereichs 15 bis 200 mg KOH/g, des Säurezahlbereichs 5 bis 250 mg KOH/g mit einem Gehalt an chemisch gebundenen Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen von insgesamt 8 bis 450 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff besteht.
- 3. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch
 gekennzeichnet, daß die Komponente a2) aus mindestens einem mehrwertigen, gegebenenfalls Etherund/oder Estergruppen aufweisenden Alkohol des
 Molekulargewichtsbereichs 62 bis 300 besteht.
- 30 4. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer wäßrigen Lösung oder Dispersion einer höhermolekularen Polyolkomponente a1), bestehend im wesentlichen aus mindestens einem wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisa-

tions- oder Polykondensationsharz eines über 500 5 liegenden Molekulargewichts Mn, die 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1) eines Reaktivverdünners a2), bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen, bei Normaldruck nicht destillierbaren oder einen Siedepunkt von 10 mindestens 150°C aufweisenden Verbindung eines unter 500 liegenden Molekulargewichts Mn mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe enthält, eine Polyisocyanatkomponente b) einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 15 10 000 mPa.s, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat, emulgiert, wobei die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,5:1 20 bis 5:1 entsprechen, und wobei gegebenenfalls mitverwendete Hilfs- und Zusatzstoffe dem System vor der Zugabe des Polyisocyanats einverleibt werden.

25 5. Verwendung von Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 1 bis 3 zur Herstellung von luft- und/oder wärmetrocknenden Beschichtungen.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 92/01983

			PCI/EP	92/01983
A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER			'
	C1. 5 C08G18/08; C08G18/32; to International Patent Classification (IPC) or to both na	COSG18/62	nd IPC	
	DS SEARCHED	· · · ·		
	ocumentation searched (classification system followed by cl	assification symbols)		
Int.	C1. 5 C08G			
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the exte	nt that such documents	are included in	the fields searched
Electronic d	ta base consulted during the international search (name of c	lata base and, where pra	cticable, search	terms used)
				•
	,	•		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			-
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate the company of the compa	opriate, of the relevan	t.passages	Relevant to claim No.
X.	US, A, 3 477 977 (SCHNELL ET AL 11 November 1969)		1-5
	see column 3, line 55 - column 4 claims 1-6; examples	4, line 38;		
X	DE, A, 2 524 073 (ASAHI KASEI) 4 December 1975			1
	see page 4, line 22 - page 7, li claims 1-11	ine 25;		ļ
Х	EP, A, 0 161 479 (BAYER)		•	1
	21 November 1985 see page 4, line 6 - page 6, lir claim 1	ne 14;		
P,X	EP, A, 0 462 287 (NIPPON PAINT) 27 December 1991			1 .
	see page 2, line 28 - page 4, li	ine 26; claim	1 .	*
		•	-/	. · · ·
Furthe	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent fan	nily annex.	
	ategories of cited documents:			mational filing date or priority
"A" docume to be of	at defining the general state of the art which is not considered particular relevance	date and not in confi the principle or theo		cation but cited to understand invention
"L" document cited to	it which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	X" document of particu considered novel or step when the docum	cannot be consid	claimed invention cannot be dered to involve an inventive te
special r "O" docume:		considered to invol	ve an inventive	claimed invention cannot be step when the document is documents, such combination
	t published prior to the international filing date but later than ty date claimed."	being obvious to a p	erson skilled in t	ne art
Date of the a	ctual completion of the international search Da	te of mailing of the in	ternational sea	rch report
		7 November 19	92 (17.11.	.92)
Name and m	iling address of the ISA/ Au	thorized officer		
	ean Patent Office		•	•
Facsimile No	. Te	lephone No.		ŀ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP

92/01983

A EP, see exar & DI cite A FR, 12 I	A, 0 272 346 (DU PONT) Dune 1988 column 2, line 1 - line 53; ms 1-13 A, 0 358 979 (BAYER) 21 March 1990 page 4, line 24 - line 27; aple 2 E, A, 3 829 587 ed in the application A, 2 281 964 (BAYER) March 1976 G, A, 4 031 052 ed in the application
see exar & DI cite	page 4, line 24 - line 27; pple 2 E, A, 3 829 587 ed in the application A, 2 281 964 (BAYER) March 1976 S A 4 031 052
12 1	March 1976 S. A. 4. 031, 052
) :	
4	
· .	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP SA 9201983 63612

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 03/11/92

CH-A- 513959 15-10-7 DE-A,B 1669132 09-06-7 FR-A- 1524720 GB-A- 1137656 NL-A- 6707358 28-11-6 DE-A-2524073 04-12-75 JP-A- 50151934 06-12-7 FR-A,B 2275538 16-01-7 GB-A- 1479530 13-07-7 US-A- 4007151 08-02-7 EP-A-0161479 21-11-85 DE-A- 3414807 31-10-8 CA-A- 1250495 28-02-8 DE-A- 3560833 03-12-8 DE-A- 360833 03-12-8 DE-A- 360833 03-12-8 US-A- 4609572 02-09-8 EP-A-0462287 27-12-91 JP-A- 3200828 02-09-9 WO-A- 9109895 11-07-9 EP-A-0272346 29-06-88 US-A- 4659780 21-04-8 EP-A-0358979 21-03-90 DE-A- 3829587 15-03-9 AU-B- 616795 07-11-9 AU-A- 4113589 08-03-9 JP-A- 2105879 18-04-9 US-A- 5075370 24-12-9 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A- 2439548 04-03-7 CA-A- 1038982 19-09-7 CH-A- 610006 30-03-7 GB-A- 1456944 01-12-7 JP-A- 51063832 02-06-7 NL-A- 7509712 19-02-7 SE-B- 405368 04-12-7 SE-A- 7509125 18-02-7	Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publicatio date
NL-A- 6707358 28-11-6 DE-A-2524073 04-12-75 JP-A- 50151934 06-12-7 FR-A,B 2275538 16-01-7 GB-A- 1479530 13-07-7 US-A- 4007151 08-02-7 EP-A-0161479 21-11-85 DE-A- 3414807 31-10-8 CA-A- 1250495 28-02-8 DE-A- 3560833 03-12-8 JP-A- 60233161 19-11-8 US-A- 4609572 02-09-8 EP-A-0462287 27-12-91 JP-A- 3200828 02-09-9 AU-A- 7032891 24-07-9 WO-A- 9109895 11-07-9 EP-A-0272346 29-06-88 US-A- 4659780 21-04-8 EP-A-0358979 21-03-90 DE-A- 3829587 15-03-96 AU-B- 616795 07-11-9 AU-A- 4113589 08-03-99 JP-A- 2105879 18-04-99 US-A- 5075370 24-12-99 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A- 2439548 04-03-76 AT-B- 342735 25-04-76 BE-A- 832425 16-02-76 CA-A- 1038982 19-09-77 CA-A- 1038982 19-09-77 CH-A- 610006 30-03-77 GB-A- 1456944 01-12-76 JP-A- 51053832 02-06-76 NL-A- 7509712 19-02-76 SE-B- 405368 04-12-76 SE-B- 7509125 18-02-76		11-11-69	CH-A- 513959 DE-A,B 1669132 FR-A- 1524720	9 15-10-71 2 09-06-71 0
FR-A,B 2275538 16-01-7 GB-A- 1479530 13-07-7 US-A- 4007151 08-02-7 EP-A-0161479 21-11-85 DE-A- 3414807 31-10-8 DE-A- 3560833 03-12-8 JP-A- 60233161 19-11-8 US-A- 4609572 02-09-8 EP-A-0462287 27-12-91 JP-A- 3200828 02-09-9 AU-A- 7032891 24-07-9 WO-A- 9109895 11-07-9 EP-A-0272346 29-06-88 US-A- 4659780 21-04-8 EP-A-0358979 21-03-90 DE-A- 3829587 15-03-9 AU-B- 616795 07-11-9 AU-A- 4113589 08-03-9 JP-A- 2105879 18-04-9 US-A- 5075370 24-12-9 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A- 2439548 04-03-7 BE-A- 832425 16-02-7 CA-A- 1038982 19-09-7 CH-A- 610006 30-03-7 GB-A- 1456944 01-12-7 JP-A- 51063832 02-06-7 NL-A- 7509712 19-02-7 SE-B- 405368 04-12-7 SE-B- 405368 04-12-7 SE-B- 7509125 18-02-7				3 28-11-67
US-A- 4007151 08-02-7 EP-A-0161479 21-11-85 DE-A- 3414807 31-10-8	DE-A-2524073	04-12-75	FR-A,B 2275538	3 16-01-76
CA-A- 1250495 28-02-8 DE-A- 3560833 03-12-8 JP-A- 60233161 19-11-8 US-A- 4609572 02-09-8 EP-A-0462287 27-12-91 JP-A- 3200828 02-09-9 AU-A- 7032891 24-07-9 WO-A- 9109895 11-07-9 EP-A-0272346 29-06-88 US-A- 4659780 21-04-8 EP-A-0358979 21-03-90 DE-A- 3829587 15-03-9 AU-B- 616795 07-11-9 AU-A- 4113589 08-03-9 JP-A- 2105879 18-04-9 US-A- 5075370 24-12-9 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A- 2439548 04-03-7 AT-B- 342735 25-04-7 BE-A- 832425 16-02-7 CA-A- 1038982 19-09-7 CH-A- 610006 30-03-7 GB-A- 1456944 01-12-7 JP-A- 51063832 02-06-7 NL-A- 7509125 18-02-7				
EP-A-0462287 27-12-91 JP-A 3200828 02-09-9 AU-A 7032891 24-07-9 WO-A 9109895 11-07-9 EP-A-0272346 29-06-88 US-A 4659780 21-04-8 EP-A-0358979 21-03-90 DE-A 3829587 15-03-96 AU-B 616795 07-11-9 AU-A 4113589 08-03-96 JP-A 2105879 18-04-96 US-A 5075370 24-12-9 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A 2439548 04-03-76 AT-B 342735 25-04-76 BE-A 832425 16-02-76 CA-A 1038982 19-09-76 CH-A 610006 30-03-79 JP-A 51063832 02-06-76 NL-A 7509712 19-02-76 SE-B 405368 04-12-76 SE-A 7509125 18-02-76	EP-A-0161479	21-11-85	CA-A- 1250495	5 28-02 - 89
AU-A- 7032891 24-07-9 W0-A- 9109895 11-07-9 EP-A-0272346 29-06-88 US-A- 4659780 21-04-8 EP-A-0358979 21-03-90 DE-A- 3829587 15-03-9 AU-B- 616795 07-11-9 AU-A- 4113589 08-03-9 JP-A- 2105879 18-04-9 US-A- 5075370 24-12-9 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A- 2439548 04-03-7 BE-A- 832425 16-02-7 CA-A- 1038982 19-09-7 CA-A- 1038982 19-09-7 GB-A- 1456944 01-12-7 JP-A- 51063832 02-06-7 NL-A- 7509712 19-02-7 SE-B- 405368 04-12-7 SE-B- 7509125 18-02-76				
EP-A-0358979 21-03-90 DE-A- 3829587 15-03-96 AU-B- 616795 07-11-9 AU-A- 4113589 08-03-96 JP-A- 2105879 18-04-96 US-A- 5075370 24-12-96 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A- 2439548 04-03-76 AT-B- 342735 25-04-76 BE-A- 832425 16-02-76 CA-A- 1038982 19-09-73 CH-A- 610006 30-03-79 GB-A- 1456944 01-12-76 JP-A- 51063832 02-06-76 NL-A- 7509712 19-02-76 SE-B- 405368 04-12-76 SE-A- 7509125 18-02-76	EP-A-0462287	27-12-91	AU-A- 7032891	24-07-91
AU-B- 616795 07-11-9 AU-A- 4113589 08-03-94 JP-A- 2105879 18-04-94 US-A- 5075370 24-12-9 FR-A-2281964 12-03-76 DE-A- 2439548 04-03-74 AT-B- 342735 25-04-73 BE-A- 832425 16-02-74 CA-A- 1038982 19-09-73 CH-A- 610006 30-03-73 GB-A- 1456944 01-12-74 JP-A- 51063832 02-06-74 NL-A- 7509712 19-02-74 SE-B- 405368 04-12-74 SE-A- 7509125 18-02-74	P-A-0272346	29-06-88	US-A- 4659780	21-04-87
AT-B- 342735 25-04-76 BE-A- 832425 16-02-76 CA-A- 1038982 19-09-76 CH-A- 610006 30-03-79 GB-A- 1456944 01-12-76 JP-A- 51063832 02-06-76 NL-A- 7509712 19-02-76 SE-B- 405368 04-12-76 SE-A- 7509125 18-02-76	EP-A-0358979	21-03-90	AU-B- 616795 AU-A- 4113585 JP-A- 2105879	07-11-91 08-03-90 08-04-90
JP-A- 51063832 02-06-76 NL-A- 7509712 19-02-76 SE-B- 405368 04-12-76 SE-A- 7509125 18-02-76		12-03-76	AT-B- 342735 BE-A- 832425 CA-A- 1038982 CH-A- 610006	5 25-04-78 5 16-02-76 2 19-09-78 5 30-03-79
		-	JP-A- 51063832 NL-A- 7509712 SE-B- 405368	2 02-06-76 2 19-02-76 3 04-12-78
en e		•		
more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82	ore details about this annex : se	c Official Journal of the Eu	ropean Patent Office, No. 12/8:	2

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. SA 9201983

63612

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 03/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2281964		US-A- 4031052	21-06-77
		•	
		•	
		•	•
-			•
	· . :		•
		•	•
·			
	•	• .	•. •
		<i>:</i>	•
•			
. •			
		,.	
	•		·
			-
	•	•	
• •		· · ·	
			•
			•
			:
		•	
•			
•	• •		
r more details about this annex risee O	•	•	
			•

Internationales Aktenzeiche

I. KLASSIFIKATION DES	ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei meh	nreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶
	atentklassifikation (IPC) oder nach der nation	
Int.Kl 5 C08G1	8/08; C08G18/32;	C08G18/62
II. RECHERCHIERTE SAC		
	Recharchier	ter Mindestprüfstoff 7
Klassifikationssytem		Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08G	
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfst unter die recherch	toff gebörende Veröffentlichungen, soweit diese bierten Sachgebiete fallen ⁸
:		
III. EINSCHLAGIGE VERO		
Art.º Kenazeichaus	ng der Veröffentlichung 11 , soweit erforderlich	h unter Angabe der masigeblichen Teile 12 Betr. Anspruch Nr. 13
11. l sieh	,3 477 977 (SCHNELL ET A November 1969 e Spalte 3, Zeile 55 - S	Spalte 4, Zeile
X DE,A 4. Do sieh	Ansprüche 1-6; Beispiele ,2 524 073 (ASAHI KASEI) ezember 1975 e Seite 4, Zeile 22 - Se Ansprüche 1-11	1
X EP,A 21. I sieh	,0 161 479 (BAYER) November 1985 e Seite 4, Zeile 6 - Sei Anspruch 1	ite 6, Zeile
,		-/
"A" Veröffentlichung, di definiert, aber nicht "E" ätteres Dokument, d tionalen Anmedieda "L" Veröffentlichung, di rweifelhaft erschein fentlichungslahm e nannten Veröffentlichung, de anderem besonderem "O" Veröffentlichung, de eine Benutzung, de bezieht	ton angegebenen Verbifentlichungen 10 : ie den allgemeinen Stand der Technik als besonders bedeutsam annusehen ist las jedoch erst am oder nach dem interna- nam verbifentlicht worden ist e geeignet ist, einen Prioritätsanspruch en zu lassen, oder durch die das Verbi- einer anderen im Recherchenbericht ge- chung belegt werden soll oder die aus einem Grumd angegeben ist (wie ausgeführt) ie sich auf eine mindliche Offenbarung, as Ausstellung oder andere Maßnahmen ie vor dem internationalen Anmeldeda- beanspruchten Prioritätsdatum veröffent-	To Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritissiatum veröffentlicht wurden ist une mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrund diegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, die Veröffentlichung mit einer oder menreren anderen Veröffentlichung mit einer oder menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und älese Verbindung für einen Fachnann nahellegend ist
Datum des Abschlusses der i	nternationalen Rechercha	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
	VEMBER 1992	1 7. 11. 92
Internationale Recherchenber	borde OPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bedlensselen BOURGONJE A.F.

III. EINSCHL	AGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetting von Blatt 2)	Betr. Anspruch Nr.:
Art°	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Telle	peut zabpiwa 14ti
F	<u> </u>	
v	EP,A,O 462 287 (NIPPON PAINT)	1
,X	27 Dezember 1991	
	siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite 4, Zeile	
	26; Anspruch 1	
	EP,A,O 272 346 (DU PONT)	1
1	29 Juni 1988	
	siehe Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 53;	_
ŀ	Ansprüche 1-13	
	EP,A,O 358 979 (BAYER)	1
٩	21 März 1990	
	siehe Seite 4, Zeile 24 - Zeile 27;	
	Beispiel 2	
	& DE,A,3 829 587 in der Anmeldung erwähnt	
.	FR,A,2 281 964 (BAYER)	÷ ·
	12. März 1976	
	& US,A,4 031 052 in der Anmeldung erwähnt	
.	In der Anmerdung er warme	
ŀ		
. [
ŀ		
	*	
		ļ.
		•
İ		
:		-
j		
ŀ		
		+:
		· .
		1
}		
.		
		•
ì		·

Femblett PCT/ISA/210 (Zestabopes) (Jeses: 1915)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9201983 SA 63612

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03/11/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	M	litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichu	
US-A-3477977	11-11-69	BE-A-	698951	24-11-67	
	•	CH-A-	513959	15-10-71	
		DE-A,B	1669132	09-06-71	
	- ••	FR-A-	1524720		
		GB-A-	1137656		
	•	NL-A-	6707358	28-11-67	
DE-A-2524073	04-12-75	JP-A-	50151934	06-12-75	
DE 71 2021070	••••	FR-A,B	2275538	16-01-76	
•		GB-A-	1479530	13-07-77	
•		US-A-	4007151	08-02-77	
EP-A-0161479	21-11-85	DE-A-	3414807	31-10-85	
LF X 0101473	21 11 03	CA-A-	1250495	28-02-89	
		DE-A-	3560833	03-12-87	
	•	JP-A-	60233161	19-11-85	
	•	US-A-	4609572	02-09-86	
	27-12-91	JP-A-	3200828	02-09-91	
EP-A-0402207	27-12-91	AU-A-	7032891	24-07-91	•
		WO-A-	9109895	11-07-91	
	29-06-88	US-A-	4659780	21-04-87	
EP-A-0358979	21-03-90	DE-A-	3829587	15-03-90	
2 0000010	,	AU-B-	616795 .	07-11-91	
		AU-A-	4113589	08-03-90	
		JP-A-	2105879	18-04-90	
		US-A-	5075370	24-12-91	
	12-03-76	DE-A-	2439548	04-03-76	
IN A ZEOISOT	12 00 .0	AT-B-	342735	25-04-78	
. •		BE-A-	832425	16-02-76	
	•	CA-A-	1038982	19-09-78	
		CH-A-	610006	30-03-79	
			1456944	01-12-76	
		GB-A-			
		JP-A-	51063832	02-06-76	
		NL-A-	7509712	.19-02-76	
		SE-B-	405368	04-12-78	
		SE-A-	7509125	18-02 - 76	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9201983 SA 63612

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im ohengenamten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angahen über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angahen dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03/11/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	M	itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2281964		US-A-	4031052	21-06-77
_ 4				
·	•			•
		•	•	
			•	
	• • • •			
	•			
.*			•	
	•			-
				•
	•		-	
- -		· . 		,
			11.1	
		•		
•		. :		
	•	·	:	sk-
	• • •			
	· .			ا م
· · · .				
			•	
•	•			
•				
*				
		•		•
	• •			•